

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENIE ALYLCHLORIDU

KOLOMAN BENCZE

Ústav hygieny práce a chorôb z povolania v Bratislave

Úvod

Doteraz používané analytické metódy na stanovenie alylchloridu sú založené buď na stanovení dvojitej väzby alylovej skupiny, alebo na stanovení chloridov. Ani prvý ani druhý spôsob nie je charakteristický pre analyzovanú látku. Pri prvom spôsobe vinylová, propenylová a butylénová skupina interferujú najčastejšie. Pri stanovení podľa množstva chloridov možnosť interferencie je ešte väčšia.

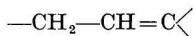
Technologický výskum, ako aj prevádzková kontrola by potrebovali rýchlu, dosť citlivú, ale pritom i selektívnu metódu, kde štruktúry blízke alylovej skupine by neskreslili výsledok stanovenia látky. V toxikológii metabolizmus alylovej skupiny je zatiaľ otvorenou otázkou, lebo chýbal vhodný spôsob, ktorým by sa dalo sledovať chovanie látky v živom organizme.

Teoretická časť

Podstatou stanovenia je K. Kobertom [1] opísaná reakcia floroglucínu s éterickými olejmi, ktoré obsahujú alylovú skupinu. Alkoholický roztok floroglucínu v prostredí kyseliny soľnej dáva červené alebo červenohnedé sfarbenie s éterickými olejmi, ktoré obsahujú linalol, geraniol, apiol, metylkavikol, myristicín, eugenol alebo safrol. Na rozdiel od týchto ani *izoeugenol* ani *izosafrol* nedáva spomenutú farebnú reakciu. Všetky uvedené látky obsahujú buď alylovú skupinu:



alebo substituovanú alylovú skupinu:



Izeoeugenol a *izosafrol*, ktoré túto reakciu nedávajú, majú na aromatickom jadre namiesto alylovej skupiny propenylovú skupinu:



Vinylová skupina neurínu takisto dáva negatívnu reakciu.

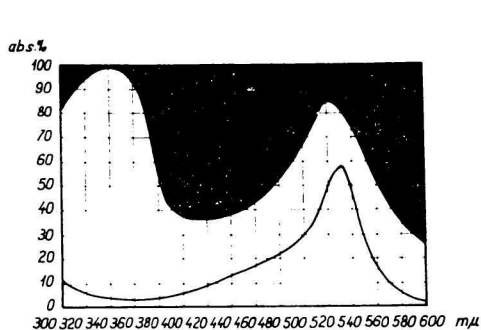
Kobertov záver sme overili na jednoduchých alylových, propenylových, propylových a vinylových derivátoch (tab. 1).

Pozitívnu reakciu sme dostali iba s alylovými zlúčeninami. Na priebeh reakcie má vplyv polárnosť väzby alylovej skupiny. Intenzita sfarbenia závisí od prítomných iónov (solný efekt). Štúdium mechanizmu reakcie je predmetom iného oznámenia.

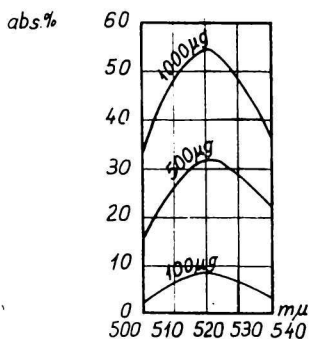
Tabuľka 1

Látka	Reakcia	
	za studena	za tepla
1. alylchlorid	+++	
2. propylchlorid	—	—
3. propenylechlorid	—	—
4. alylbromid	+++	
5. propylbromid	—	—
6. alyljodid	++	
7. propyljodid	—	—
8. alylalkohol		++
9. izopropylalkohol	—	—
10. n-propylalkohol	—	—
11. n-butylalkohol	—	—
12. propyléter	—	—
13. alyléter	—	?
14. alylbenzén	?	++
15. propylbenzén	—	—
16. propenylbenzén	—	—
17. vinylbenzén	—	—
18. alylizotiokyanát	+++	
19. alylester kyseliny octovej	—	?
20. alylamín	++	
21. propylamín	—	—
22. alylureid	?	+

Na stanovenie optimálnych podmienok reakcie pre alylehorid sme zistili absorpčné spektrum farebného produktu. Izolované farbivo (kondenzačný produkt floroglucínu s alylovými zlúčeninami) medzi 300 a 600 μ m má iba jedno absorpčné maximum (graf 1). Absorpčná krivka farbiva v reakčnej



Graf 1. Absorpčná krivka farbiva v reakčnej zmesi (hora), v etylalkohole (dole).



Graf 2. Vplyv koncentrácie alylchloridu na tvar absorpčného maxima.

zmesi má dve maximá: jedno pseudomaximum, ktoré nepatrí látke a vzniká superpozíciou absorpcií komponentov (voľný floroglucín, HCl, EtOH, voda), druhé maximum — skutočné maximum farbiva — je v tomto prostredí posunutú smerom ku kratším vlnovým dĺžkam.

Vplyv koncentrácie alychloridu na tvar absorpčnej krivky v blízkosti absorpčného maxima je znázornený na grafe 2.

Absorpčná krivka farbív jednoduchých alylových zlúčenín má podobný priebeh. Výška absorpčného maxima je úmerná molárnej koncentrácii alylovej skupiny.

Experimentálna časť

Meralo sa na prístroji Universal-spectrophotometer fy C. Zeiss, Jena s NaCl hranolom v kremenných kyvetách. Použila sa fotobunka MVSB.

Absorpčné krivky

Absorpčná krivka čistého farbiva: 0,7 mg látky sa rozpustilo v 5,00 ml etylalkoholu. Meralo sa v 0,500 cm kyvetách proti etylalkoholu.

Absorpčná krivka farbiva v reakčnej zmesi sa merala proti vzduchu.

Pre zistenie stálosti farbiva vzorka obsahovala 1000 μg alychloridu. Meralo sa pri 520 $\text{m}\mu$ v 1,000 cm kyvete proti slepému pokusu (graf 3).

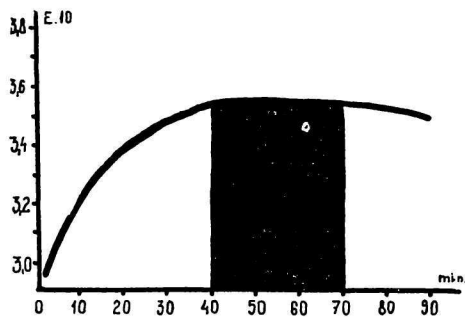
Metodika

Príprava reagensie

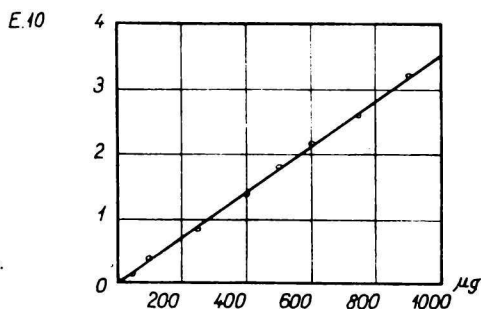
0,1000 g floroglucínu rozpustíme v 10 ml 95 % chem. čistého etylalkoholu a doplníme do 100,00 ml 37 % kyselinou solnou p. a.

Príprava štandardov

Základný roztok na zriedenie je etylalkoholický roztok alychloridu o koncentrácii 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Odpipetovaním alikvotného množstva základného roztoku a doplnením do 10,00 ml etylalkoholom sa pripraví séria štandardov na zostavenie kalibračnej krivky (graf 4).



Graf 3. Stálosť farbiva v prostredí definovanej analytickej metódy.



Graf 4. Kalibračná krivka.

Analýza

Do 4,00 ml reagensie pridáme 1,00 ml etylalkoholického roztoku alychloridu a po 40 minútach meriame extinkciu v 1,00 cm kyvete pri 520 $\text{m}\mu$ proti slepej vzorke (4,00 ml reagensie + 1,00 ml etylalkoholu). Koncentráciu alychloridu odčítame z kalibračnej krivky.

Diskusia

Na analýzu používame floroglucín dvakrát prekryštalovaný z etylalkoholu. Látku treba po prečistení chrániť pred svetlom. Etylalkoholický roztok floroglucínu je použiteľný po dobu 1 týždňa. Etylalkoholický roztok floroglucínu v kyseline soľnej je stály po dobu 12 hodín.

Na analýzu sme používali 92 % alylchlorid, získaný z technického produktu (b. v. 42,5—45,0 °C).

Ani 100 % nadbytok propenylchloridu alebo propylchloridu nemal vplyv na priebeh stanovenia.

Ďakujem J. Kridlovej za technickú spoluprácu.

Súhrn

Vypracovala sa nová selektívna mikrometóda na stanovenie alylchloridu. Pri stanovení nemajú rušivý vplyv látky s propylou, propenylou alebo vinylou skupinou. Citlivosť stanovenia je 50 μg .

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛИЛХЛОРИДА

КОЛОМАН БЕНЦЕ

Институт гигиены труда и профзаболеваний в Братиславе

Выводы

Был разработан новый селективный микрометод для определения алилхлорида. При определении не мешаются вещества с пропи-, пропенил- или виниловой группой. Чувствительность определения 50 $\mu\text{г}$.

Поступило в редакцию 21. 12. 1960 г.

SPÉKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON ALLYLCHLORID

KOLOMAN BENCZE

Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine neue selektive Mikromethode der Bestimmung von Allylchlorid ausgearbeitet. Bei dieser Bestimmung haben Stoffe mit einer Propyl-, Propenyl- oder Vinylgruppe keinen störenden Einfluss. Die Empfindlichkeit dieser Bestimmung beträgt 50 mg.

In die Redaktion eingelangt den 21. 12. 1960

LITERATÚRA

1. Kobert K., Z. anal. Chem. 46, 711 (1907).

Do redakcie došlo 21. 12. 1960

Adresa autora:

Inž. Koloman Bencze, Bratislava, ulica Národného povstania 18—20, Ústav hygieny práce a chorôb z povolania.